

materia

Química Orgánica

unidade didáctica 5

Haluros de alquilo

Julio Antonio Seijas Vázquez e M. Pilar Vázquez Tato
Departamento de Química Orgánica
Facultade de Ciencias



VICERREITORÍA DE ESTUDANTES,
CULTURA E FORMACIÓN CONTINUA

titulación

Grao en Enxeñaría de Procesos Químicos Industriais



unidade didáctica 5

Haluros de alquilo

Julio Antonio Seijas Vázquez e M. Pilar Vázquez Tato
Departamento de Química Orgánica
Facultade de Ciencias



© Universidade de Santiago de Compostela, 2011

Deseño

Unidixital

Edita

Vicerreitoría de Estudantes, Cultura
e Formación Continua da
Universidade de Santiago de Compostela
Servizo de Publicacións
da Universidade de Santiago de Compostela

Imprime

Unidixital

Servizo de Edición Dixital da
Universidade de Santiago de Compostela

Dep. Legal: C 2220-2011

ISBN 978-84-9887-744-1

ADVERTENCIA LEGAL: reservados todos os dereitos.
Queda prohibida a duplicación, total ou parcial desta
obra, en calquera forma ou por calquera medio (elec-
trónico, mecánico, gravación, fotocopia ou outros) sen
consentimento expreso por escrito dos editores.

MATERIA: Química Orgánica

TITULACIÓN: Grado en Enxeñaría de Procesos Químicos Industriais

PROGRAMA XERAL DO CURSO

Localización da presente unidade didáctica

Bloque I. Estrutura dos compostos orgánicos

Unidade I. Introducción

Unidade II. Análise conformacional dos alcanos

Unidade III. Estereoisomería

Bloque II. Reactividade dos compostos orgánicos

Unidade IV. Reaccións dos alcanos

Unidade V. Haluros de alquilo

Unidade VI. Alcois, tiois e éteres

Unidade VII. Aminas

Unidade VIII. Alquenos e alquinos

Unidade IX. Compostos aromáticos

Unidade X. Aldehidos e cetonas

Unidade XI. Ácidos carboxílicos e derivados

Bloque III. Síntese de compostos orgánicos

Unidade XII. Introducción á síntese orgánica

ÍNDICE

Presentación	7
Os obxectivos	8
1. Xerais da materia.....	8
2. Específicos da unidade didáctica	8
Os principios metodolóxicos	9
1. Clases expositivas	10
2. Seminarios.....	11
3. Titorías.....	12
4. Prácticas de laboratorio	12
Os contidos básicos	12
1. Os haluros de alquilo	13
2. Conceptos básicos	13
2.1. Nomenclatura.....	13
2.2. Enlace carbono-halóxeno	14
2.3. Propiedades físicas dos haluros de alquilo	14
2.4. Preparación.....	14
3. Substitución nucleófila bimolecular (S_N2).....	14
3.1. Nucleófilos, electrófilos e grupos saíntes	14
3.2. Mecanismo da substitución nucleófila bimolecular	15
3.3. Factores que inflúen na reacción S_N2	17
4. Substitución nucleófila unimolecular (S_N1).....	20
4.1. Mecanismo da substitución nucleófila unimolecular ...	20
4.2. Factores que inflúen na reacción S_N1	22
5. Eliminación	23
6. Competición entre substitución e eliminación	24
7. Compostos organometálicos	25
8. Aplicacións dos haluros de alquilo na industria.....	25
Actividades propostas	26
Avaliación da unidade didáctica	27
Bibliografía	27

PRESENTACIÓN

A planificación para un curso de química orgánica xeral no que se encadra esta unidade didáctica fíxose mediante unha ordenación segundo os distintos grupos funcionais. Isto permite subministrar os coñecementos básicos sobre a estrutura das moléculas orgánicas ao mesmo tempo que posibilita a introdución progresiva dos distintos tipos de reaccións (substitución, eliminación, adición, etc.). Esta ordenación é aconsellable, dende o punto de vista pedagóxico, para o alumnado que se inicia no estudo da química orgánica, pero non impide que se vaian introducindo ao longo do curso as relacións existentes entre funcións que dan reaccións similares. Deste xeito, evitarase un programa con contidos excesivamente enciclopédicos e de carácter demasiado descritivo. Tendo por obxecto que o estudante comprenda a química orgánica dunha maneira lóxica e entenda o seu carácter encadeado. Por iso, é necesario a comprensión e o coñecemento dos temas anteriores para o seguimento dos posteriores.

Finalmente, os coñecementos adquiridos aplícanse ao deseño de sínteses sinxelas de compostos orgánicos.

Na seguinte figura móstrase de forma moi simplificada a interrelación entre os temas (non se indican todas porque complicaría moito o esquema e pola contra non achegaría información demasiado relevante).

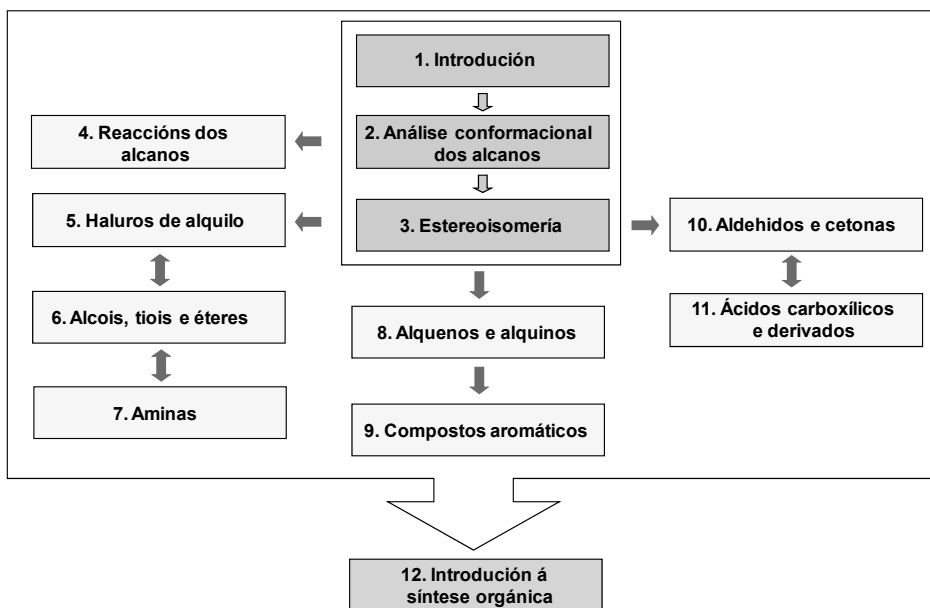


Figura 1. Interrelación entre os temas do programa

Esta unidade didáctica encádrase no bloque II sobre a reactividade dos compostos orgánicos. Aínda que na unidade didáctica anterior se estuda a reactividade dos alcanos é realmente nesta onde se inicia o estudo

dos mecanismos e da reactividade dos compostos orgánicos, xa que se estuda por primeira vez un composto orgánico que contén un grupo funcional. Introdúcense as reaccións de substitución nucleófila e de eliminación, cuxo entendemento vai ser imprescindible e, ao mesmo tempo, facilitar o estudo dos contidos posteriores. De feito, practicamente en todos os temas que seguen vaise facer referencia á similitude doutras reaccións con estas. Por outra parte, a súa comprensión vai permitir o entendemento de moitos procesos que teñen lugar na industria e mesmo nos seres vivos, xa que moitas reaccións que ocorren na natureza, así como a actividade de certos pesticidas, fármacos, axentes mutáxenos, etc. pódense explicar por medio destes mecanismos.

Para o seu desenvolvemento hanse requirir de 9 a 10 horas.

OS OBXECTIVOS

1. Xerais da materia

Ao finalizar a materia o alumnado debe ser capaz de:

- establecer as bases que lle permitan a comprensión da variedade de conceptos, principios e ideas fundamentais que forman a química orgánica;
- obter un coñecemento xeral e sistemático desta materia que lle facilite un bo desenvolvemento no seu labor como profesional;
- coñecer as normas para nomear e formular unha ampla gama de compostos orgánicos;
- entender a estrutura xeral dos compostos orgánicos, os principais grupos funcionais e a disposición tridimensional das moléculas;
- comprender a reactividade dos grupos funcionais máis importantes presentes nos compostos orgánicos, baseándose nos mecanismos de reacción;
- aplicar estes coñecementos na síntese de compostos sinxelos e de interese industrial, así como na química dos produtos naturais.

2. Específicos da unidade didáctica

Ao rematar a unidade didáctica o alumnado debe poder:

- identificar o grupo funcional presente nos haluros de alquilo, coñecer a súa importancia e a formulación;
- Comprender a natureza do enlace carbono-halóxeno, e relacionalo coas súas propiedades físicas e químicas;
- entender as reaccións de substitución nucleófila ou tamén chamadas de desprazamento, establecendo o que é un nucleófilo, un electrófilo e un grupo saínte.

- establecer a importancia do estudo da cinética para entender os mecanismos de reacción e así poder predicir e explicar a formación dos produtos;
- comprender a influencia do grupo alquilo, o grupo saínte, o nucleófilo e o disolvente na substitución nucleófila bimolecular (S_N2) e unimolecular (S_N1);
- diferenciar as reaccións de substitución das de eliminación e cando se produce unha ou outra;
- recoñecer un composto organometálico e a súa potencialidade en síntese orgánica;
- ser consciente da utilidade e as aplicacións dos haluros de alquilo así como as súas transformacións na industria;
- aplicar experimentalmente algunha das reaccións características dos haluros de alquilo, cálculos previos, realización de montaxes, seguimento da reacción, elaboración e purificación dos produtos de reacción.

Estes obxectivos específicos da unidade didáctica reflicten moitos dos considerados nos xerais da materia, como son a estrutura do grupo funcional haluro, os mecanismos de reacción e a súa reactividade. Coñecementos que serán de aplicación na síntese de compostos de interese industrial.

OS PRINCIPIOS METODOLÓXICOS

A metodoloxía que se vai empregar nun curso de Química Orgánica, ha de exporse tendo en conta que esta disciplina forma parte das denominadas Ciencias experimentais e que, como tal, terase que facer uso de todos aqueles métodos pedagóxicos dispoñibles para impartir calquera disciplina que se atopa dentro desta área. O labor do profesor non debe limitarse unicamente a que o alumno adquira un determinado nivel de coñecementos, senón que ademais, debe descubrir e canalizar a vocación científica que, en diferente grao, posúa cada alumno.

En xeral, haberán de terse en conta unha serie de principios metodolóxicos válidos para o ensino de calquera disciplina científica. Así, sempre se ha de procurar que os feitos ou conceptos expostos expliquen adecuadamente as causas e a forma en que transcorren os feitos descritos.

O obxectivo será, pois, que o estudante estruture criterios cientificamente válidos para responder os interrogantes expostos. Para iso, a metodoloxía de estudo haberase de basear nas teorías estruturais da materia. É este un enfoque adecuado para o estudo da química e de aplicación no proceso ensino-aprendizaxe da química orgánica. O entendemento das características da estrutura electrónica, ou da forma de cada grupo de compostos permite a relación coas súas propiedades físicas e químicas.

Un obxectivo permanente será ofrecer ao estudante as ferramentas necesarias para coñecer, comprender e aplicar os conceptos e os procesos

fundamentais da química orgánica. Tratarase de seguir unha secuencia e metodoloxía lóxicas e analíticas, evitando a descrición simple de feitos e a exposición de reaccións químicas sen entrar nun estudo das súas causas e dos mecanismos polos que transcorren.

De acordo con estes principios, inicialmente revisaranse cuestións xerais relativas ao enlace químico e outros aspectos xerais das moléculas, poñendo énfase especial nas particularidades dos compostos orgánicos. Cando o estudante logra captar e comprender ben estes conceptos básicos, élle fácil entender as consecuencias inmediatas que tales características lle dan ás moléculas orgánicas, por exemplo, as súas propiedades físicas, puntos de fusión e ebulición, solubilidade, etc. e aínda, establecer ou deducir as súas probables propiedades químicas.

No que respecta ao procedemento de traballo, consistirá nas clases expositivas, seminarios, titorías e prácticas. Deberá existir unha perfecta coordinación entre todas elas, de maneira que non parezan distintas materias senón facetas ben harmonizadas e complementarias dunha única materia.

1. Clases expositivas

Estas serán o principal método para transmitir información aos alumnos. Non obstante, a metodoloxía con que se van a impartir as clases expositivas dista bastante das tradicionais clases maxistras, ao procurar a participación activa do alumno, de forma que durante a exposición, se intercalarán preguntas e estableceranse diálogos.

Este método, ao mesmo tempo que estimula a participación activa dos alumnos no proceso de aprendizaxe, permite pór de manifesto a natureza experimental da química orgánica.

Por outra parte, a formulación de cuestións e problemas en clase indicará se a explicación conseguiu os seus obxectivos ou non, e deste xeito lógrase manter o rendemento dos alumnos a un nivel máis elevado e constante que nunha clase tradicional.

A utilización de diferentes medios axudarán a conseguir estas características que debe de ter a clase de teoría. A utilización de medios audiovisuais, diapositivas, animacións, entre outras, fomentarán a motivación do alumno. Non obstante, debe terse en conta que o encerado, en moitas ocasións, supera a estes medios, en especial como sistema de captación da atención ou como elemento clarificador de determinados esquemas ou conceptos. Por suposto, un medio imprescindible será o uso de modelos moleculares, xa que fará moito máis evidente e intuitiva a explicación dos aspectos espaciais das moléculas orgánicas.

É evidente que non se poden explicar na clase absolutamente todos os aspectos relacionados coa materia. Deberán por tanto presentarse os fundamentos e salientar os aspectos claves; o alumno debería complementar estes ensinamentos coa lectura dos libros de texto, da bibliografía recomendada e dos materiais subministrados. Tendo en conta as actuais posibilidades de reprodución, un profesor enchendo un encerado de

fórmulas que o alumnado trata de recoller antes de que desaparezan para ceder o posto a outras é algo obsoleto.

Por iso, cada clase será organizada minuciosamente. Primeiro terase en conta o que se ten que explicar e convén que o programa se axuste, na medida do posible, a algún dos libros de texto que existen no mercado, pois a principal función das clases teóricas non é só transmitir información senón organizala, facilitando, dese modo, o proceso de aprendizaxe.

Cada clase estrutúrase atendendo ao seguinte esquema xeral: uns minutos nos que se situará a explicación do día dentro do contexto xeral do tema, ao que seguirá un esquema e posterior desenvolvemento da materia a expor. Esta deberá darse coa máxima claridade, a fin de conseguir a comprensión de todas as ideas básicas e á vez suxerindo aspectos concretos dentro do tema, que poderán ser obxecto de resolución nos distintos seminarios.

Para esta unidade didáctica dedicaranse un total de 4 horas.

2. Seminarios

Evidentemente, o alumno non pode limitarse a ser un mero receptor da información. Especialmente, nunha materia como a química orgánica que presenta unha forte estrutura lóxica. O alumno adoita caer no erro de considerar que entende un tema porque seguiu a explicación presentada polo profesor, pero a miúdo é incapaz de desenvolvelo ou de resolver un problema en por si. A única maneira de arranxar esta situación é completar as clases expositivas anteriores coas denominadas clases de seminario que deben centrar os seus obxectivos en consolidar os conceptos e na resolución de exercicios que fagan que o alumno razoe e teña sempre ao día as reaccións fundamentais dos diversos grupos funcionais.

Mediante estas clases o profesor poderá determinar se se logrou alcanzar nas clases expositivas o fin pretendido, podendo entón insistir naqueles aspectos que non quedaron claros. Resultan especialmente útiles para tratar temas como a estereoquímica nas reaccións de substitución nucleófila e eliminación, dada a dificultade de moitos alumnos para captar as fórmulas tridimensionais debuxadas no encerado. Por iso o uso persoal de estereomodelos é imprescindible para comprender e dominar a estereoquímica.

Para facilitar unha posterior discusión ao alumno seranlle entregados, con antelación suficiente, os problemas que se deben resolver. O alumno deberá tentar previamente a súa resolución, iso permitiralle darse conta dos fallos cometidos. Neste sentido, é importante que sexan eles os que expliquen os problemas no encerado. Na aprendizaxe tamén se aplicarán diversas técnicas cooperativas.

Para esta unidade didáctica dedicaranse un total de 2 horas.

3. Titorías

As titorías en grupo supoñen un contacto máis individualizado co alumnado e serán utilizadas para orientar ao alumno, aclarar cuestións puntuais e utilización das TIC.

4. Prácticas de laboratorio

As prácticas de laboratorio serán explicadas antes da realización das mesmas, incluíndo os fundamentos teóricos e prácticos. Durante a realización das experiencias se resolverán de forma continuada as dúbidas que xurdan.

Para esta actividade dedicarase unha sesión de 3 horas.

OS CONTIDOS BÁSICOS

Na maioría das reaccións orgánicas un grupo funcional transfórmase noutro, por esta razón unha reacción pode entenderse de dúas maneiras: como unha propiedade dunha clase de compostos ou como un método de preparación de compostos doutro tipo. No programa que se propón as reaccións introdúcense como propiedades do tipo de compostos que se estudan, con todo, en cada capítulo inclúese un breve tratamento dos métodos de obtención. Séguese unha orde expositiva consistente en estudar primeiro os compostos máis sinxelos, os alcanos, e continúaase cos compostos máis importantes que conteñen unicamente enlaces sinxelos carbono-heteroátomo (haluros de alquilo, alcois, éteres e aminas). Prestarase atención especial aos mecanismos de reacción e, en particular ao das reaccións de substitución que se estudan nesta unidade didáctica e que é unha das reaccións máis importantes en química orgánica. Este será o momento axeitado para desenvolver unha metodoloxía de estudo destinada a evitar que o alumno memorice sen sentido numerosas reaccións, permitíndolle identificar outras moitas como versións diferentes desta.

A continuación, estúdanse os compostos con insaturacións, empezando polos que conteñen enlaces múltiples carbono-carbono. Os compostos con máis dun grupo funcional, que xeralmente presentan unha reactividade diferente (dienos, α,β -insaturados, etc.), non se abordan dado o carácter básico da materia.

De acordo co exposto, na unidade didáctica V iníciase o estudo dos compostos orgánicos que conteñen heteroátomos. Neste tema abórdase a estrutura e as propiedades físicas dos haluros de alquilo e a reacción de substitución nucleófila, definindo o concepto de reactivo nucleófilo. Discútense a competencia entre as reaccións de substitución nucleófila bimolecular e unimolecular, así como a súa estereoquímica e o efecto dos disolventes e a temperatura. O estudo das reaccións S_N1 permite explicar a estabilidade dos carbocacións. Por último, trátanse as reaccións de eliminación e de competencia substitución-eliminación.

O feito de que os principais métodos de obtención dos compostos organometálicos sexan a partir de derivados haloxenados levou a que o seu estudo se realice inmediatamente despois destes. Análizanse as propiedades do enlace carbono-metal e os principais tipos de reacción dos compostos organometálicos, aínda que a súa discusión detallada se deixará para os temas correspondentes aos grupos funcionais que reaccionan con eles.

1. Os haluros de alquilo

Os compostos orgánicos caracterízanse porque sempre conteñen o átomo de carbono, tamén soen conter hidróxeno, osíxeno, nitróxeno e poucos elementos máis. De feito moitas veces considérase que os compostos haloxenados son produtos de síntese. Isto non é correcto porque aínda que non son os elementos máis abundantes nos compostos naturais, si existen, e moitas veces presentan propiedades moi interesantes. Un exemplo o constitúe a (-)-epibatidina (droga 200 veces máis potente que a morfina), que se illou dunha ra procedente do Ecuador (*Epipedobates tricolor*). Ou mesmo o clorometano que se produce nas erupcións volcánicas e nos incendios dos bosques, sendo a cantidade xerada moi superior a da industria química.

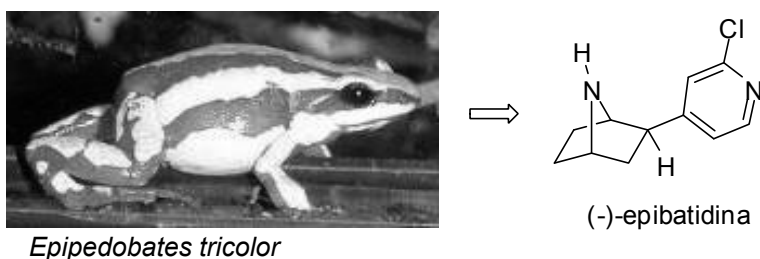


Figura 2. A (-)-epibatidina extráese da ra *Epipedobates tricolor*.

2. Conceptos básicos

2.1. Nomenclatura

Co fin do que o alumnado non teña dificultades co nome desta clase de compostos dedicarase un pequeno apartado as regras de nomenclatura dos haloalcanos.

2.2. Enlace carbono-halóxeno

A natureza polar do enlace carbono-halóxeno explícase neste apartado, indicando que se forma por solapamento entre un orbital híbrido sp^3 do carbono e un orbital p do halóxeno (Figura 3). Deste modo é doado entender que a forza do enlace C-X diminúe a medida que aumenta o tamaño do halóxeno.

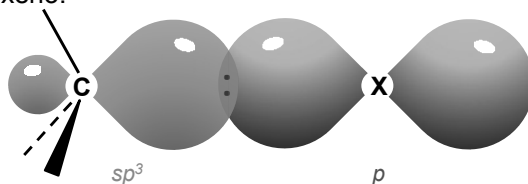


Figura 3. Enlace carbono-halóxeno.

2.3. Propiedades físicas dos haluros de alquilo

A polaridade do enlace C-X permite xustificar que os haloalcanos teñen puntos de ebulición máis altos que os dos correspondentes alcanos.

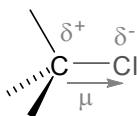


Figura 4. Momento dipolar do enlace carbono-halóxeno.

2.4. Preparación

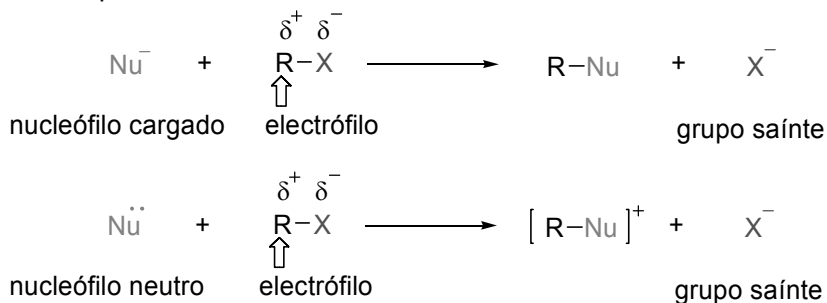
Recórdase o explicado no tema anterior sobre a haloxenación dos alcanos, xa que serve como método de preparación dos haluros de alquilo.

3. Substitución nucleófila bimolecular (S_N2)

3.1. Nucleófilos, electrófilos e grupos saíntes

Neste apartado estúdase unha das reaccións máis importantes en química orgánica. O seu bo entendemento vai facilitar a comprensión do resto da materia. Por isto, abordarase en profundidade. En primeiro lugar explicarase que é un nucleófilo (Nu, diferenciando entre cargado ou neutro), un centro electrófilo, e un grupo saínte, poñendo un exemplo xeral deste tipo de reaccións (Esquema 1).

Expoñeranse varios exemplos de reaccións nucleófilas co fin de que se vexa a súa diversidade e a gran variedade de compostos que se poden sintetizar por medio dela (alcois, éteres, haluros, nitrilos, sulfuros, sales de amonio, etc.). Especificarase que todos os exemplos amosados son con haluros primarios ou secundarios.



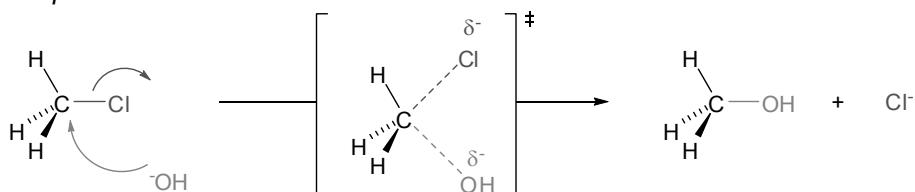
Esquema 1. Substitución nucleófila.

3.2. Mecanismo da substitución nucleófila bimolecular

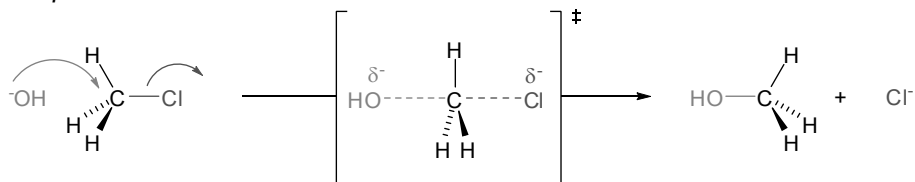
Farase unha aproximación ao mecanismo da reacción mediante o estudo da súa cinética. Como a velocidade depende da concentración inicial dos dous reactivos, trátase dunha reacción de segunda orde e correspóndese cun proceso bimolecular, de aí o nome de substitución nucleófila bimolecular (S_N2).

Un mecanismo coherente con esta cinética implica que sexa un proceso concertado, e explícanse as dúas alternativas compatibles con esta situación (Esquema 2).

Ataque frontal:



Ataque dorsal:



Esquema 2. Posibles mecanismos para a reacción de substitución nucleófila.

A utilización como exemplo dun haluro de alquilo secundario no que o carbono electrófilo sexa un carbono asimétrico permitirá comprender que o desprazamento é dorsal, descartando o ataque frontal. É dicir, a reacción S_N2 transcorre con inversión de configuración. Para un bo entendemento do fenómeno de inversión de configuración, compárase co que ocorre a un paraugas cando hai vento (Figura 5). Estes conceptos van permitir explicar que é unha reacción estereoespecífica.

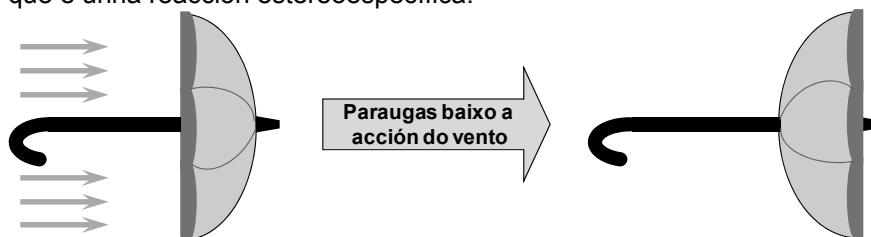


Figura 5. A reacción S_N2 ocorre con inversión de configuración de forma similar ao que lle pasa a un paraugas cando vai vento.

A análise mediante orbitais permitirá explicar a razón desa inversión (Figura 6).

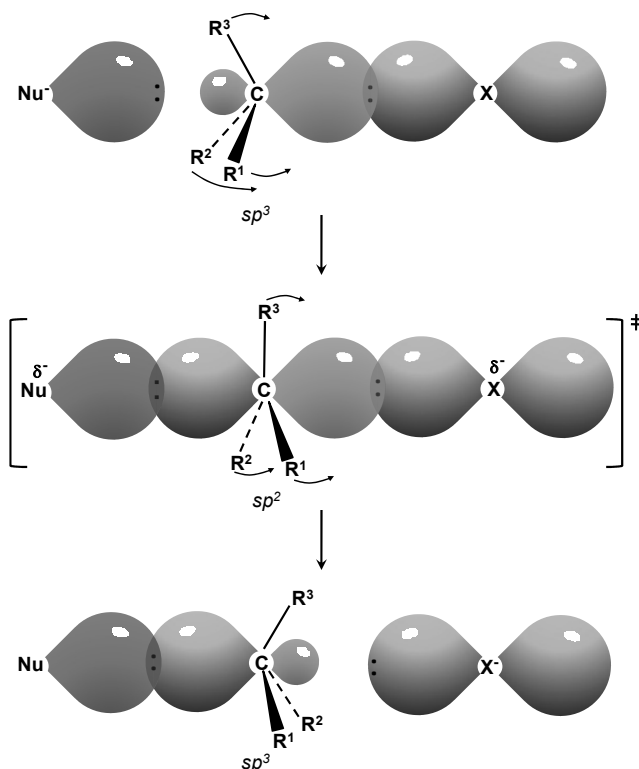


Figura 6. Xustificación da inversión de configuración nunha S_N2 mediante a análise dos orbitais implicados.

Sinalarase que cando se queren obter compostos con retención de configuración é necesario facer dúas inversións.

3.3. Factores que inflúen na reacción S_N2

Unha vez que se entendeu a reacción S_N2 pásanse a estudar os distintos factores que a afectan (Figura 7)

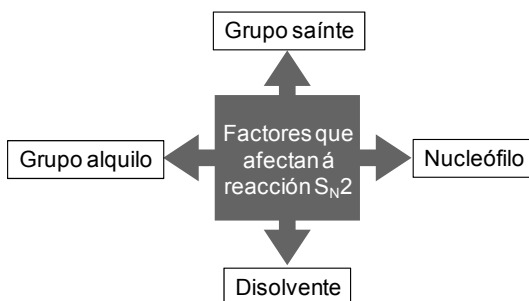


Figura 7. Factores que inflúen nunha reacción S_N2,

3.3.1. Influencia do grupo saínte

Explícase como a capacidade dun grupo para soportar unha carga negativa inflúe en que este sexa un grupo saínte bo ou malo. Primeiro establécese para o caso dos halóxenos (Figura 8), o que vai permitir deducir que outros grupos poden actuar como saíntes (tosilato, mesilato, auga, entre outros, táboa 1).



Figura 8. Aptitude dos halóxenos como grupo saíntes.

Bos grupos saíntes (bases febles)	Malos grupos saíntes (bases fortes)
I ⁻	F ⁻
HSO ₄ ⁻	CH ₃ CO ₂ ⁻
Br ⁻	CN ⁻
Cl ⁻	RS ⁻
H ₂ O	RO ⁻ , HO ⁻
CH ₃ SO ₃ ⁻ (MsO ⁻)	NH ₂ ⁻

Táboa 1. Clasificación dos grupos saíntes.

3.3.2. Influencia do nucleófilo

Infórmase de que hai varios factores que inflúen na nucleofilia. Principalmente son:

- A presenza dunha carga negativa no nucleófilo aumenta a nucleofilia;
- A nucleofilia aumenta cara abaixo na táboa periódica debido ao aumento da polarizabilidade (Figura 9);
- Na táboa periódica a nucleofilia aumenta cara á esquerda xa que aumenta a basicidade.

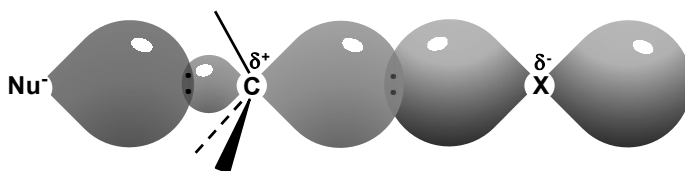


Figura 9. O aumento da polarizabilidade facilita o achegamento do nucleófilo ao centro electrófilo.

Por tanto, no sistema periódico a nucleofilia varía da seguinte maneira:

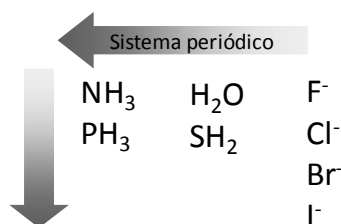


Figura 10. Variación da nucleofilia na táboa periódica.

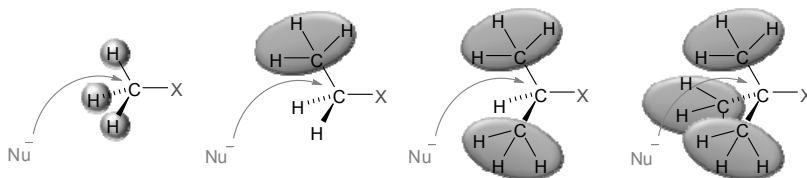
Como consecuencia das anteriores explicacións faise unha clasificación de cales son bos ou malos nucleófilos (Táboa 2).

	Moi bos	Bos	Moderados	Malos
Nucleófilos →	HS ⁻	Br ⁻	Cl ⁻	F ⁻
	I ⁻	N ₃ ⁻	CH ₃ COO ⁻	H ₂ O
	CN ⁻	CH ₃ SCH ₃		CH ₃ OH
	HO ⁻	NH ₃		
	CH ₃ O ⁻			

Táboa 2. Clasificación dos nucleófilos.

3.3.3. Influencia do grupo alquilo

Dun modo moi sinxelo explícase a influencia do grupo alquilo na S_N2 , basta con observar como aumenta o impedimento estérico ao pasar dun grupo metilo a un *t*-butilo (Figura 11).



Velocidade relativa	metilo	primario	secundario	terciario
S_N2	30	1	0,03	~0
S_N1	1	1	12	1.200.00

Figura 11. Influencia do grupo alquilo na velocidade de reacción de substitución nucleófila (S_N2 e S_N1)

3.3.4. Influencia do disolvente

En primeiro lugar clasifícanse os disolventes en polares próticos e polares apróticos, sinalando a diferenza entre eles. Así, un disolvente polar prótico ten un átomo de hidróxeno fortemente unido a el (por exemplo, alcois e auga) co cal forma enlaces de hidróxenos e solvatan os nucleófilos (Figura 12). Non obstante, os disolventes polares apróticos non conteñen átomos de hidróxeno unidos a elementos electronegativos (por exemplo, acetona, DMF, DMSO), e polo tanto non solvatan aos nucleófilos, pero ao ter constantes dieléctricas elevadas manteñen separados os nucleófilos aniónicos dos seus contraíóns. Deste xeito a aproximación ao centro electrófilo non se ve impedida e favorecen as reaccións de tipo S_N2 . Así o desprazamento de iometano con cloruro transcorre 1.200.000 veces máis rápido en DMF (polar aprótico) que en metanol (polar prótico).

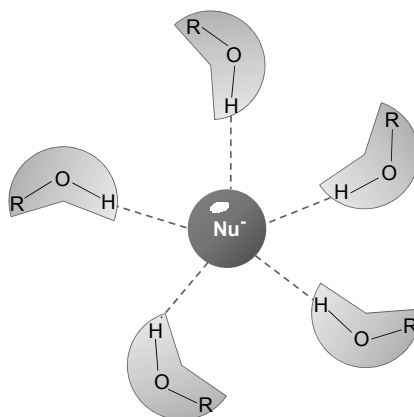
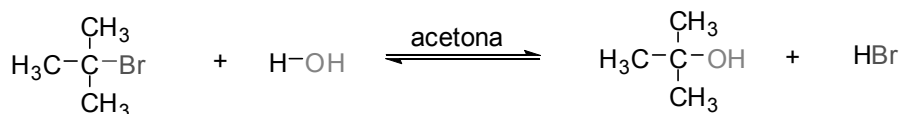


Figura 12. As moléculas de alcol solvatan os nucleófilos mediante enlaces de hidróxeno.

4. Substitución nucleófila unimolecular (S_N1)

Na figura 11 obsérvase que os alquinos terciarios non sofren a reacción S_N2 , non obstante a hidrólise de bromuro de t-butilo ocorre moi facilmente a pesares de que a auga é un mal nucleófilo (Esquema 3).

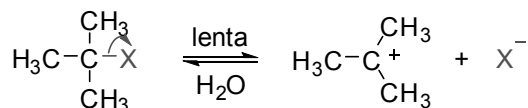


Esquema 3. Solvólise dun haloalcano terciario.

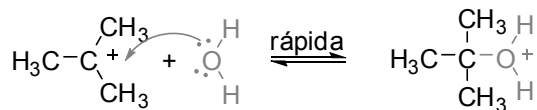
4.1. Mecanismo da substitución nucleófila unimolecular

Para explicar estes resultados de novo acódesse ao estudo da cinética da reacción co fin de propoñer un mecanismo alternativo. Indícase que a velocidade de hidrólise depende unicamente da concentración de haluro de alquilo, por tanto denomínase substitución nucleófila unimolecular (S_N1). Tendo en conta estes resultados propónse un mecanismo alternativo en varias etapas no que na etapa lenta só intervén o haluro de alquilo (agora xa non é un proceso concertado como no caso da S_N2).

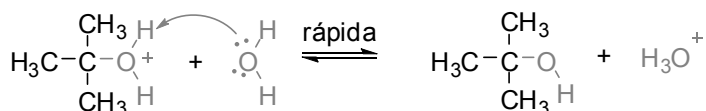
Etapa 1:



Etapa 2:



Etapa 3:



Esquema 4. Mecanismo da reacción de substitución nucleófila S_N1.

Na figura 13 móstranse os diagramas de enerxía potencial durante o transcurso da reacción para un mecanismo S_N2 e S_N1.

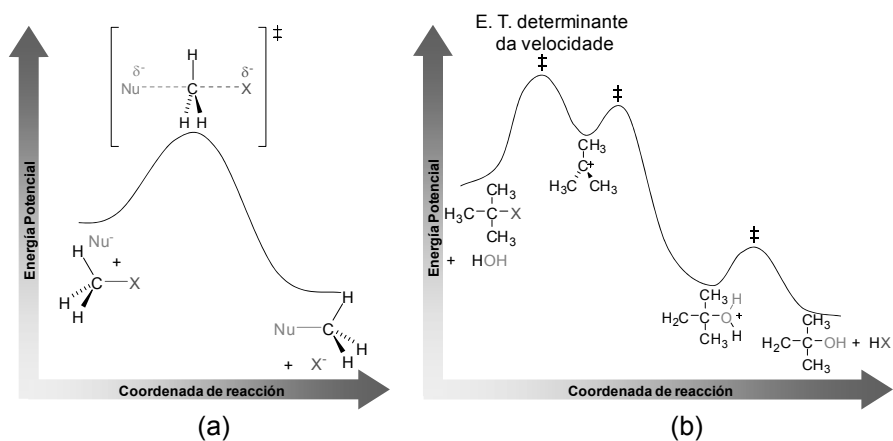
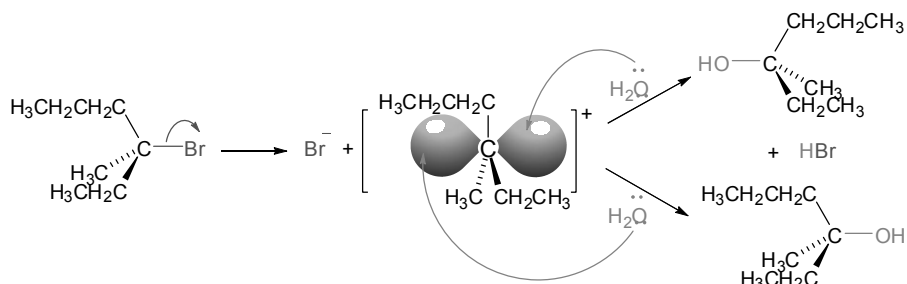


Figura 13. Diagrama de enerxía potencial para unha reacción (a) S_N2 y (b) S_N1.

A etapa lenta, e por tanto a determinante da velocidade de reacción, é a formación dun carbocación (Etapa 1, esquema 4). A natureza plana dos carbocacións xustifica que a reacción non sexa estereoespecífica, e no caso de que o carbono electrófilo sexa un carbono asimétrica o produto obtido será unha mestura racémica (Esquema 5).



Esquema 5. Formación dunha mestura racémica por substitución S_N1 dun haluro de alquilo terciario.

4.2. Factores que inflúen na reacción S_N1

Igual que se fixo para a reacción de substitución nucleófila S_N2, estúdanse agora a influencia dos mesmos factores na S_N1.

4.2.1 Influencia do grupo saínte

Do mecanismo proposto (Esquema 4) despréndese que na etapa determinante da velocidade de reacción o grupo saínte ten que irse. Polo tanto a utilización dun bo grupo saínte favorecerá a reacción (Táboa 1). A exposición de exemplos permitirá entender este efecto.

4.2.2. Influencia do nucleófilo

Explícase que tendo en conta que o nucleófilo non intervéen na etapa lenta (Etapa 1, esquema 4) a natureza do nucleófilo non inflúe na velocidade de reacción.

4.2.3. Influencia do grupo alquilo

No apartado 3.3.3 púxose de manifesto como afecta o grupo alquilo a velocidade de reacción S_N2. Obsérvase que o orden é inverso para a S_N1 (Figura 11), debido a que a reacción vai a través de carbocacións. Isto dá pé para explicar a estabilidade dos carbocacións mediante o fenómeno denominado hiperconxugación (Figura 14).

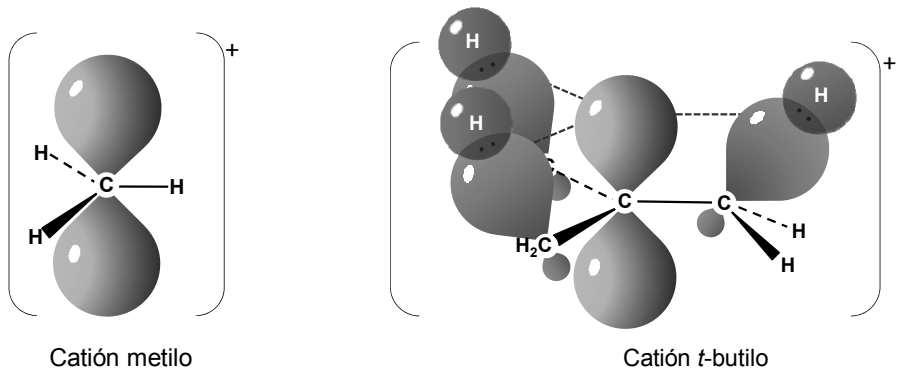


Figura 14. No catión metilo non hai hiperconxugación pero si no catión *t*-butilo.

4.2.4. Influencia do disolvente

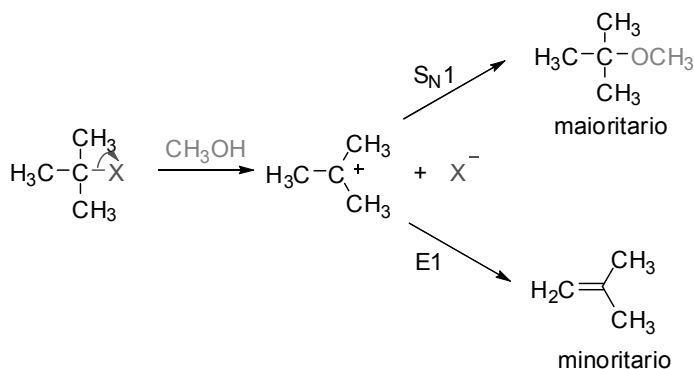
A diferenza da S_N2 , a substitución S_N1 está favorecida en disolventes polares próticos. Indicase que isto é debido a que os disolventes polares próticos estabilizan o estado de transición da etapa determinante da velocidade por solvatación do grupo saínte.

Despois de todo o exposto é doado facer entender ao alumno que:

- os haluros de alquilo primarios seguen o mecanismo S_N2
- os haluros de alquilo terciarios seguen o mecanismo S_N1
- os haluros de alquilo secundarios van por un mecanismo S_N2 ou S_N1 dependendo do grupo saínte, da natureza do nucleófilo e do disolvente.

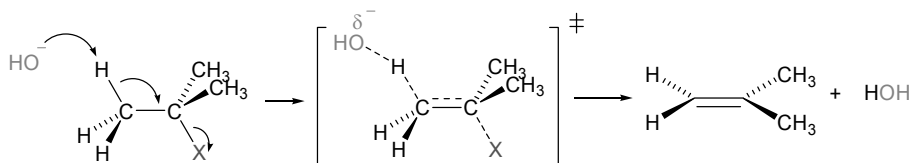
5. Eliminación

Os carbocacións son especies moi reactivas cuxa química é complexa, e poden dar por exemplo reordenamentos. Ademais as reaccións S_N1 van sempre acompañadas do produto resultante da perda dun protón para dar un alqueno. Esta reacción de eliminación representase por E1 (eliminación unimolecular), xa que segue unha cinética de primeira orde (Esquema 6).



Esquema 6. Os haluros de alquilo terciario cando reaccionan con nucleófilos dan ademais do produto de substitución un de eliminación.

Non obstante, cando se engade unha base en exceso, a eliminación muda para ser de orde 2 (eliminación bimolecular, E2), xa que depende da concentración de haluro de alquilo e de base. O mecanismo coherente con esta situación é nunha soa etapa, e o hidróxeno que arranca a base é o que está en anti ao grupo saínte. Explicase que os haluros de alquilo primarios e secundarios tamén poden experimentar eliminación E2.



Esquema 7. Mecanismo da reacción de eliminación bimolecular (E2).

6. Competición entre substitución e eliminación

Chegados a este punto é necesario establecer cando se produce substitución e cando eliminación. Os factores que o condicionan son dous:

- a forza da base;
- o impedimento ésterico, xa sexa na base ou no haluro de alquilo.

Exporanse diversos exemplos no que se abarcarán todas as posibilidades e que a modo de resumo se indican na táboa 3.

Tipo de haloalcano (R-X)	Tipo de nucleófilo (base)			
	Nu feble (H ₂ O, ROH)	Bo Nu, base feble (I ⁻ , Br ⁻ , RS ⁻ , RCOO ⁻ , PR ₃ , N ₃ ⁻ , CN ⁻)	Nu non impedido, base forte (CH ₃ O ⁻ , HO ⁻ , NH ₂ ⁻ , R ₂ N ⁻)	Nu impedido, base forte (t-BuO ⁻ , LDA)
Primario (non impedido)	Non reacciona	S _N 2	S _N 2	E2
Secundario	Lento S _N 1 (E1)	S _N 2	E2	E2
Terciario	S _N 1 (E1)	S _N 1 (E1)	E2	E2

Táboa 3. Resumo dos tipos de reacción que poden sufrir os haluros de alquilo.

7. Compostos organometálicos

Inclúese nesta unidade didáctica un apartado dedicado aos compostos organometálicos. Aínda que estes compostos non son haloalcanos a razón do seu estudo e porque se obteñen a partir deles. Ademais os organometais compórtanse como nucleófilos e bases fortes, temas que foron tratados neste tema. Unicamente expóñense as ideas básicas sobre a natureza do enlace dos derivados dos alcalinos, magnesio e aluminio.

A introdución a esta altura do programa vai permitir que en temas posteriores se poida explicar a súa reactividade con outros grupos funcionais.

8. Aplicacións dos haluros de alquilo na industria

Tendo en conta os alumnos aos que vai dirixida a unidade didáctica é do máximo interese dedicar un apartado a importancia dos haluros de alquilo na industria (disolventes, pesticidas, freóns, halóns, anestésicos, entre outros). Aproveitarase para falar do impacto dos CFC's na capa de ozono e as alternativas menos contaminantes. Así mesmo, comentarase a utilidade das reaccións estudadas na síntese de compostos de interese industrial.



ACTIVIDADES PROPOSTAS

Ao longo desta unidade didáctica déuselle moita importancia aos mecanismos de reacción, con esta actividade trátase de que o alumno vexa reflectido experimentalmente como inflúe o grupo saínte e a natureza do grupo alquilo na reacción de substitución nucleófila S_N2 e S_N1 .

Para a realización desta práctica é conveniente traballar en parella, de modo que un utiliza as condicións que facilitan a S_N2 e o outro as S_N1 . Os exemplos que se van estudar son que se amosan na figura 15.

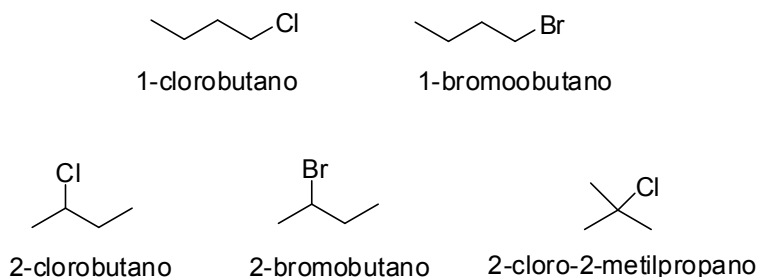
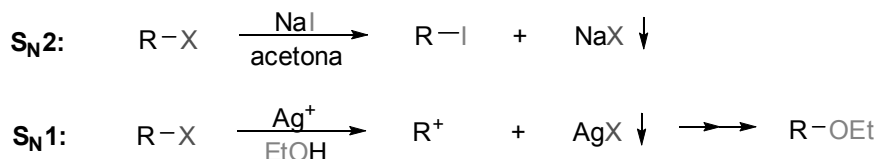


Figura 15. Haluros de alquilo primarios, secundarios e terciarios.

Para ver cales reaccións seguen o mecanismo S_N2 , a cada un dos haluros de alquilo colocados en tubos de ensaio engádesse unha disolución de ioduro de sodio (I^- é un bo nucleófilo) en acetona (disolvente polar aprótico). Cando se produce a reacción de substitución xérase NaBr ou NaCl dependendo de que o grupo saínte sea Br^- ou Cl^- , respectivamente. Tendo en conta que estes dous son insolubles en acetona, a formación dun precipitado é indicativo de que tivo lugar a S_N2 . A cantidade de precipitado é indicativo de canta reacción se produciu.



Esquema 8. Substitución nucleófila.

Para a reacción S_N1 , utilizarase unha disolución de $AgNO_3$ en etanol (disolvente polar prótico), xa que o ion Ag^+ forma enlaces moi fortes co bromuro e co cloruro, de xeito que axuda a que o grupo saínte se vaia e se forme o carbocatión. Se aparece un precipitado do sal de prata significa que o mecanismo é S_N1 .

Os resultados obtidos compáranse co que se estableceu nas clases expositivas e comprobarase a súa coherencia.

AVALIACIÓN DA UNIDADE DIDÁCTICA

A avaliación da materia farase dun modo continuo. Este tipo de avaliación permite non só percibir os coñecementos que o alumno vai adquirindo senón tamén apreciar en que aspectos da materia non se está obtendo niveis de asimilación e comprensión adecuados. Para levala á práctica será valorada a participación na clase, a resolución das cuestións e dos exercicios dos boletíns durante as clases de seminario e os resultados obtidos nas diversas técnicas cooperativas propostas.

A asistencia á clase será tamén tida en conta na avaliación global. A forma de controlar a asistencia á clase será pasando lista en días aleatorios.

Nas prácticas de laboratorio será avaliado o traballo e interese do alumno e o caderno realizado durante a sesión de prácticas. A realización dos experimentos é obrigatoria.

Ademais faranse exames escritos, tanto dous contidos teóricos como dos prácticos, xa que como medio de valoración do grao de aproveitamento dos alumnos presenta certas vantaxes, como son:

- é equitativo, pois se propoñen as mesmas preguntas para todos os alumnos;
- permite ao alumno reflexionar a soas;
- o profesor emite un xuízo máis impersoal.

O exame constará de cuestións curtas ou de resposta múltiple e problemas dous aspectos máis salientables do tema.

BIBLIOGRAFÍA

BETTELHEIM, F. A.; BROWN, W. H.; MARCH, J. (2003): *Introduction to Organic and Biochemistry*. 5ª ed. Brooks Cole.

BRUCE, P. Y. (2007): *Fundamentos de Química Orgánica*. Pearson Prentice Hall.

CAREY, F. A. (2006): *Química Orgánica*. 6ª ed. McGraw Hill.

HART, H. (1987): *Study Guide and Solutions Book. Organic Chemistry. A Short Course*. 7º ed. Houghton Mifflin Company.

H. HART, H.; HART, D. J.; CRAINE, L. E.; HADAD, C. M. (2007): *Química Orgánica*. 12ª ed. Mc Graw-Hill, 2007.

MCMURRY, J. (2004): *Química Orgánica*. 6ª ed. Thomson.

— (1994): *Fundamentos de Química Orgánica*. 3ª ed. Brooks/Cole.

MEISLICH, H.; NECHAMKIN, H.; J. SHAREFKIN, J. (1992): *Química Orgánica*. 2ª ed. Schaum McGraw Hill.

PRIMO YÚFERA, E. (1996): *Química Orgánica Básica y Aplicada*. Reverté.

QUIÑOÁ, E.; RIGUERA, R. (2004): *Cuestiones y Ejercicios de Química Orgánica*. 2ª ed., McGraw-Hill.

SOLOMONS, T. W. G. (2001): *Fundamentos de Química Orgánica*. 3ª ed. Limusa.

STREITWIESER, A.; HEATHCOCK, C. H. (1987): *Química Orgánica*. 3ª ed. Interamericana McGraw Hill.

VOLLHARDT, K. P. C.; SCHORE, N. E. (2000): *Química Orgánica. Estructura y función*. 3ª ed. Omega.

WADE, L. G. *Química Orgánica* (2004): 5ª ed. Prentice Hall.

WILLIAMSON, K. L. *Macroscale and Microscale Organic Experiments*. (1999): 3ª ed. Houghton Mifflin Company.

Citas de recursos en internet

Foto *Epipedobates tricolor*:

http://www.schroete.de/arten/frogs/e_tricolor1.jpg

<http://www.biotech.bioetica.org/g13.htm>

Foto aerosol: http://en.wikipedia.org/wiki/Aerosol_spray



Unha colección orientada a editar materiais docentes de calidade e pensada para apoiar o traballo do profesorado e do alumnado de todas as materias e titulacións da universidade



Impreso en papel 100% reciclado e libre de cloro



SERVIZO DE NORMALIZACIÓN
LINGÜÍSTICA

